

НОВЫЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ ПИРАЗОЛ-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Н.П. Бурлуцкий

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. А.С. Потапов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, np-bur@mail.ru

Лиганды на основе пиразол-карбонových кислот объединяют в себе одновременно несколько важных для науки и техники химических свойств. Из карбоксильной группы можно получить другую функциональную группу – галогенангидридную, сложноэфирную, амидную и другие. Соединения с двумя карбоксильными группами интересны возможностью получать из них металл-органические координационные полимеры. Азолы нередко используются как хелатирующие лиганды по отношению к ионам металлов.

В настоящей работе описано получение как новых пиразол-карбонových кислот, ранее не встречавшихся в научной литературе, так и уже известных, но полученных другим, более удобным способом.

Первый способ предполагает использование бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)алканов в качестве исходных соединений (в статье [1] описана методика их получения методом двойного алкилирования 3,5-диметилпиразола в суперосновной среде). Далее по реакции с избытком оксалилхлорида (время протекания реакции 33 часа) в них вводится хлорангидридная группа в положения 4 и 4' пиразольных колец. Гидролиз данных соединений приводит к образованию нужных карбонových кислот. Ранее таким образом были получены кислоты с короткими линкерами (от одного до трёх метиленовых звеньев между пиразольными кольцами [2]).

Для получения кислот с более длинными линкерами (от четырёх до шести метиленовых звеньев) данная методика была доработана, поскольку хлорангидриды данных кислот при ре-

акции с водой не только гидролизуются, но и одновременно отщепляют одну или две карбоксильные группы – то есть для продуктов с длинными линкерами наблюдается декарбоксилирование. Вместо воды был использован метанол: по реакции метанолиза из хлорангидридов получают метиловые эфиры карбонových кислот. Их необходимо гидролизовать в щелочной среде в кипящей воде в течение 16 часов. Ниже представлена общая схема синтеза. Для упрощения второе пиразольное кольцо не показано.

Другой способ заключается в двойном алкилировании этилового эфира 3,5-диметилпиразол-4-карбоновой кислоты (реакция проходит за 3 часа). Это соединение можно получить реакцией ацетоуксусного эфира с сульфатом гидразиния в щелочной среде. Затем полученный эфир дикарбоновой кислоты также подвергают щелочному гидролизу; после отделить осадок от воды можно фильтрованием или центрифугированием:

В итоге были получены новые бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)алкан-4,4'-дикарбонové кислоты: -бутан-, -пентан- и -гексан-.

Структура данных карбонových кислот была подтверждена методом спектроскопии ЯМР. Метиловые и этиловые эфиры растворяются в широком спектре среднеполярных растворителей, в том числе в хлороформе, кислоты – только в диметилсульфоксиде (или их соли – в тяжёлой воде). У кислот лабильный (кислотный) протон в некоторых случаях не обнаруживается.

Для подтверждения структуры был использован также метод ИК-спектроскопии. Обнаруживаются характерные для данных соединений

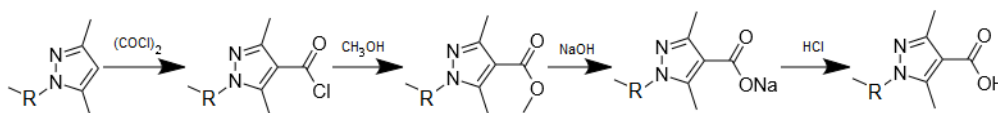


Схема 1.

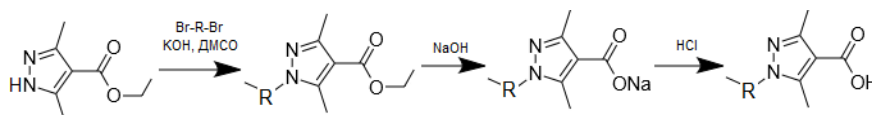


Схема 2.

полосы поглощения: 1 697–1 974 см^{-1} (валентные колебания карбонильной группы), 1 543 и 1 506–1 497 см^{-1} (валентные колебания пиразольного кольца), 757–745 см^{-1} (деформационные колебания пиразольного кольца)

Для самих карбоновых кислот невозможно получить спектр методом газовой хроматографии и масс-спектрологии, однако можно под-

вергнуть анализу предшествующие им эфиры. Для диметилвых эфиров вышеуказанных кислот: -бутан-: 362 (молекулярный ион – м.и.), 167 (преобладающий ион – п.и.); -пентан-: 376 (м.и.), 167 (п.и.); -гексан-: 390 (м.и.), 167 (п.и.). Для диэтиловых эфиров: -бутан-: 390 (м.и.), 207 (п.и.); -пентан-: 404 (м.и.), 181 (п.и.); -гексан-: 418 (м.и.), 207 (п.и.).

Список литературы

1. Potapov A.S., Domina G.A., Khlebnikov A.I., Ogorodnikov V.D. // *European Journal of Organic Chemistry*, 2007. – V.30. – P.5112–5116.
2. Потапов А.С., Домина Г.А., Хлебников А.И., Огородников В.Д., Петренко Т.В. // *Известия Томского политехнического университета*, 2011. – Т.318. – №3. – С.126–130.

ФОТО-ИНИЦИИРУЕМАЯ РЕАКЦИЯ МИНИШИ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ

Ю.А. Власенко

Научный руководитель – к.х.н., доцент П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vuuu_16@mail.ru

Реакции, которые включают присоединение углерод-центрированных радикалов к гетероаренам с последующей формальной потерей атома водорода, стали широко известны как реакции Миниши. Впервые разработанный протокол для генерации радикалов был опубликован в 1960х годах [1], но его продолжают активно использоваться и сегодня, к ним в последние годы присоединился новый набор стратегий генерации радикалов, которые позволяют использовать более широкий спектр прекурсоров для проведения реакций в мягких условиях. На сегодняшний день, известны методы, основанные на фоторедокс-катализе и электрохимии, а также термическое расщепление или образование прекурсоров радикалов *in situ* [2].

Одними из известных прекурсоров ароматических и алифатических радикалов являются борные производные (бороновые кислоты и трифторбораты). На сегодняшний день бороновые кислоты используются в каталитических реакциях (например, на серебряном катализаторе [3]), либо фотокаталитических, с использованием соединений рутения [4]. Трифторбораты нашли более широкое применение в каталитических процессах (катализ на солях марганца или серебра) [5–6], фото-каталитических [7], и даже при использовании комбинированных фото- и электрохимических методов активации [8].

Нами показана возможность генерации радикалов из алифатических трифторборатов под действием видимого света, и разработан протокол функционализации азот-содержащих гетероциклов без использования окислителей или металлических катализаторов.

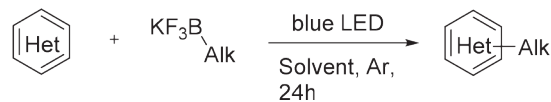


Схема 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Проект №19-43-703004.

Список литературы

1. Minisci F., Galli R., Cecere M., Malatesta V., Caronna T. *Tetrahedron Lett*, 1968. – 9. – 5609–5612.
2. Proctor R.S.J., Phipps R.J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019. – 58. – 13666–13699.